# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000992

International filing date:

28 January 2005 (28.01.2005)

Document type:

Certified copy of priority document

Document details:

Country/Office: DE

Number:

10 2004 006 068.1

Filing date:

30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.03.200

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 006 068.1

Anmeldetag:

30. Januar 2004

Anmelder/Inhaber:

AMI Agrolinz Melamine International GmbH,

Linz/AT

Bezeichnung:

Flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem

IPC:

C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. März 2005

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Auftrag

Wallner

A 9161 08/00

# Flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem

20

30

Die Erfindung betrifft ein flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Anspruch 19 sowie dessen Verwendung gemäß Anspruche 23 und einen Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 27.

Aminoplastharze sind mono- oder niedermolekulare
10 Kondensationsprodukte einer Amino-, Imino- oder Amidgruppen
enthaltenden Komponente, eines sogenannten
Aminoplastbildners, mit einer Carbonylverbindung.

Unter den Aminoplastharzen haben Melamin-Formaldehyd- und 15 Harnstoff-Formaldehydharze die größte technische Bedeutung.

Nicht- bzw. gering modifizierte Aminoplastharze besitzen den Vorteil, dass sie schwer entflammbar bzw. selbstverlöschend sind. Sie werden deshalb auch in Verbindung mit anderen Substanzen verwendet, um verschiedenste Materialien wie beispielsweise Kunststoffe oder Holz flammfest auszurüsten.

Aminoplastharze, welche beispielsweise mit Alkoholen oder sind, enthalten Ethergruppen modifiziert Polyolen modifizierte bezeichnet sie als Struktureinheiten; man Aminoplastharze. Sie werden im allgemeinen als Vernetzer in von Bestandteil Beschichtungssystemen, als polymeren von Herstellung der bei auch oder Klebstoffen widerstandsfähigen Oberflächen verwendet. Aus US 4 985 307 sind wässrige Beschichtungssysteme bekannt, die modifizierte Phosphorsäure-Verbindung mit Aminoplastharzlösungen in derivaten und verkapselten Flammhemmern enthalten und zur Flammfestmachung von Holz verwendet werden.

35 Herkömmliche nicht modifizierte oder gering modifizierte Aminoplastharze sind aufgrund ihres kleinen Verarbeitungsfensters und thermisch instabiler Molekülgruppen nicht für die üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen geeignet.

5 Bekannt sind auch Aminoplastharze, die eine ausreichend hohe Schmelzviskosität besitzen, sodass sie nach thermoplastischen Verfahren verarbeitet werden können. Somit sind diese Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in WO 03/046053 Albeschrieben sind, für die Herstellung von Formteilen wie Platten, Rohren, Profilen, Fasern und dergleichen prinzipiell geeignet.

Solche Harze werden üblicherweise durch Aufkonzentrierung des bei der Harzsynthese erhaltenen modifizierten Flüssigharzes in eine Harzschmelze und anschließende Kondensation der Schmelze bei erhöhter Temperatur in Knetern, Extrudern oder dergleichen hergestellt.

20

30

35

modifizierten verarbeitbaren thermoplastisch Diese Aminoplastharze weisen mehrere Nachteile auf. Einer der Hauptnachteile ist ihre erhöhte Brennbarkeit im Vergleich zu unmodifizierten Aminoplastharzen. Der Einsatz herkömmlicher Flammhemmersysteme ist sehr problematisch. Da diese Systeme grossteils saure bzw. latent saure Bestandteile enthalten, wird bereits bei deren Zumischung zum Aminoplastharz die Aushärtung des Harzes katalysiert: Desweiteren besitzen diese Flammhemmersysteme eine geringe Kompatibilität mit dem Harz, dadurch Verteilung und schlechten einer zu mangelhaftem Flammschutz führt.

thermoplastisch bekannten Nachteil der Ein weiterer verarbeitbaren Aminoplastharzsysteme liegt darin, dass nicht vollständig umgesetzte Modifikatoren wie vor allem Alkohole oder Polyole unerwünschte Spaltprodukte freisetzen, welche während oder nach der Aushärtung oder auch beim Lagern des ausdiffundieren. Neben Harz dem Endproduktes aus gesundheitlichen Bedenken dieser Spaltprodukte verursachen

großen Schwund einen sowie Aufschäumen sie Verpressen und beeinträchtigen dadurch die Qualität fertigen Aminoplastharzproduktes, indem vielfach Risse und Unebenheiten auf der Oberfläche auftreten.

5

15

20

Aushärtung der die Nachteil betrifft weiterer Ohne Aminoplastharze. verarbeitbaren thermoplastisch Härtungskatalysator verläuft die Aushärtung sehr langsam und nur bei sehr hohen Temperaturen. Der Nachteil herkömmlicher 10 Härtungskatalysatoren ist, dass bei direkter Zudosierung des Härters zum Harz die katalytische Wirkung schon bei niedriger die Aushärtung heißt, einsetzt, das Temperatur vielfach bereits in einem viel zu frühen Verarbeitungsstadium statt. Darüber hinaus haben solche Härter oft eine geringe Kompatibilität mit dem Aminoplastharz, wodurch eine nur schlechte Verteilung im Harz erreicht werden kann.

den genannten Gründen werden die bislang bekannten verarbeitbaren thermoplastisch modifizierten Aminoplastharzsysteme fast ausschliesslich in Lacksystemen sie als Vernetzer dienen. Aufgrund eingesetzt, Werkstoff- und Verarbeitungseigenschaften ausgezeichneten dieser modifizierten Aminoplastharze ware deren Einsatz als in Verbund-Matrixharz als beispielsweise Werkstoff, werkstoffen, jedoch wünschenswert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, ein das flammfeste entwickeln, zu Aminoplastharzsystem Eigenschaften besitzt und die genannten Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird durch ein Aminoplastharzsystem gemäß Anspruch 1 gelöst:

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem, insbesondere Melamin-Formaldehydharz-, Melamin-/Harnstoff-Formaldehydharzoder Harnstoff-Formaldehydharzsystem, mit

- a) einer modifizierten Aminoplastharzmatrix, wobei im modifizierten Aminoplastharz die primären Aminoplastkondensationsprodukte mindestens teilweise in veretherter Form vorliegen und das modifizierte Aminoplastharz aus einer im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzschmelze erhalten wurde und
- b) mindestens einer Phosphor und/oder Stickstoff
  und/oder Bor in chemisch gebundener Form enthaltenden
  und in verkapselter Form, insbesondere von einem
  Kapselwandmaterial umsschlossenen Form, in der
  Aminoplastharzmatrix vorliegenden Verbindung als
  flammhemmender Komponente.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems liegt darin, dass es im Vergleich zu den bekannten thermoplastisch verarbeitbaren Aminoplastharzen eine stark erhöhte Flammfestigkeit aufweist.

die von nicht dass liegt darin, Vorteil weiterer vollständig umgesetzten Harzmodifikatoren wie Alkoholen oder freigesetzten unerwünschten der Aushärtung Polyolen bei Spaltprodukte des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems von den Kapseln und/oder von den verkapselten Verbindungen sowohl absorbiert als auch reaktiv gebunden werden können. Dies bewirkt, dass der Schwund beim Verpressen minimiert und eine nahezu rissfreie, glatte Aminoplastharzoberfläche erhalten wird.

35

30

10

15

20

Die modifizierte Aminoplastharzmatrix des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems enthält mindestens ein modifiziertes Aminoplastharz.

- 5 Geeignete Aminoplastbildner für das modifizierte Aminoplastharz sind beispielsweise Melamin, Aminotriazine, Harnstoff, Dicyandiamid, Guanamine oder auch substituierte Melamine und Harnstoffe.
- 10 Bevorzugt werden Melamin oder Harnstoff oder Mischungen aus Melamin und Harnstoff verwendet. Insbesondere bevorzugt wird als Aminoplastbildner Melamin verwendet.
- für das der Matrix in Carbonylverbindungen Geeignete enthaltene Aminoplastharz sind beispielsweise Formaldehyd, 15 Methylethylketon, Aceton, Isobutyraldehyd, Acetaldehyd, Glyoxylsäuremethylesterhalbacetal oder Glyoxylsäure, Diethylketon.
- 20 Bevorzugt wird als Carbonylverbindung Formaldehyd verwendet.

Besonders bevorzugt ist ein Aminoplastharz, das gebildet wird durch Kondensation der Komponenten Formaldehyd, Melamin und / oder Harnstoff.

Die Aminoplastharze weisen ein molares Verhältnis von Aminoplastbildner zu Carbonylverbindung von 1 : 1,4 bis 1 : 6, bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 4, besonders bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 3 auf.

In den modifizierten Aminoplastharzen sind die primären Kondensationsprodukte teilweise oder vollständig bevorzugt mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkoholen verethert.

30

35 Das Molverhältnis Carbonylverbindung zu  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol bei der Herstellung der veretherten modifizierten Aminoplastharze

liegt im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 10, bevorzugt von 1 : 3 bis 1 : 7, besonders bevorzugt von 1 : 3 bis 1 : 5.

Die Veretherung des in der Aminoplastharzmatrix enthaltenen Aminoplastharzes kann nach der primären Kondensation des Aminoplastbildners mit der Carbonylverbindung in einem separaten zweiten Reaktionsschritt erfolgen.

Vorteilhafterweise erfolgt die Veretherung im selben 10 Reaktionsschritt wie die primäre Aminoplastkondensation.

Das teilweise oder vollständig veretherte Aminoplastharz kann in einem weiteren Reaktionsschritt teilweise oder vollständig umgeethert werden, wobei die Umetherung bevorzugt mit aliphatischen C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen oder aromatischen Alkoholen, Diolen oder Polyolen erfolgt. Es können auch Mischungen eingesetzt werden.

Beispiele für Polyole sind Poly-, Oligo-Ethylenglycol20 Derivate, beispielsweise Simulsole; Oligo-,
Hydroxycarbonsäurederivate, beispielsweise Caprolactonderivate; Poly-, Oligo-Esterpolyole; Poly-, Oligo-Lactide;
Zucker, Zuckerderivate; Stärke, Stärkederivate oder
Cellulosederivate.

Das Molverhältnis Carbonylverbindung zu Umetherungsmittel bei der Herstellung der umgeetherten modifizierten Aminoplastharze liegt im Bereich von 2 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt von 10 : 1 bis 70 : 1, besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 60 : 1.

30 -

35

Ein modifiziertes Aminoplastharz im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch eines, das zusätzlich zu oder anstatt der Umetherung mit Alkoholen, Diolen und Polyolen beispielsweise durch Einkondensieren oder nachträglichen Zusatz von anderen gängigen Modifizierungsmitteln wie etwa Caprolactam, Sulfiten, Sulfonsäureamiden, Carbamaten, Salzen der Maleinbzw. Fumarsäuremonoamide, Epoxiden, Bisepoxiden oder

Isocyanaten erhalten wird. Weiters können im modifizierten Aminoplastharz auch Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere Polymere sowie Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten sein.

5 Solche möglichen Zusatzstoffe sind beispielsweise in WC 03/046053 A1 beschrieben.

Das die erfindungsgemäße Aminoplastharzmatrix kennzeichnende 10 modifizierte Aminoplastharz wird aus der korrespondierenden, im wesentlichen lösungmittelfreien Aminoplastharzschmelze erhalten.

Für die Aminoplastharzmatrix des erfindungsgemäßen 15 Aminoplastharzsystems werden beispielsweise die in WO 03/046053 A1 beschriebenen Aminoplastharze verwendet.

20

Das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem enthält mindestens eine in verkapselter Form vorliegende Verbindung.

Die in verkapselter Form vorliegende Verbindung enthält Phosphor und/oder Stickstoff und/oder Bor in chemisch gebundener Form. Die Verbindung ist beispielsweise eine anorganische oder organische Phosphor-, Stickstoff- und/oder Borverbindung.

Stickstoffund Phosphor-, solche für Beispiele Verbindungen sind Ammonium-, Amin-, Melamin-, Aminotriazin-Diphosphorsaure, Phosphorsäure, der Oligophosphorsäuren, Metaphosphorsäuren, Polyphosphorsäuren, 30 Diphosphonsaure; und Phosphonsäure, Phosphinsäure, Aminotriazinen Reaktionsprodukte von nichtionische Phosphorpentoxid und beispielsweise Melamin mit Phosphornitride  $P_xN_v$ ; Phosphazene; Phosphortrioxid; Phosphoroxynitride POxNy; Borphosphat BPO4; Bornitrid BN; 35 Bortrioxid B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Natriumtetraborat Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; Borsaure B(OH)<sub>3</sub>; Di-, Oligo-, Poly-, Phosphorsäureester, sowie deren Ammonium-

Aminotriazin-Salze, Basis auf Amin-, Melamin-, Umsetzung von Phosphorpentoxid mit Diolen oder Polyolen, Dipentaerythrit; Pentaerythrit oder beispielsweise Oligo-, Poly-, Phosphonsäureester, sowie deren Ammonium-, Amin-, Melamin-, Aminotriazin-Salze, auf Basis der Umsetzung von Phosphortrioxid mit Diolen oder Polyolen, beispielsweise Dipentaerythrit; verkapselte oder Pentaerythrit Melamin Mischungen, sowie beispielsweise Aminotriazine, genannten Addukte und Derivate der Reaktionsprodukte, Verbindungen.

Besonders bevorzugte verkapselte Verbindungen sind Ammoniumpolyphosphat, Melaminpolyphosphat, Phosphorsäureester und Phosphonsäureester auf Basis der Umsetzung von Phosphorpentoxid bzw. Phosphortrioxid mit Pentaerythrit bzw. Dipentaerythrit, sowie deren Ammonium- und Melaminsalze.

10

15

20

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als in verkapselter Form vorliegende Verbindung eine Verbindung verwendet, die neben der flammhemmenden auch eine protonenfreisetzende, also saure Wirkung hat.

solche Verbindungen Vorteil, dass den Dies erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystem neben ihrer Wirkung als Flammhemmer auch als Härtungskatalysator dienen. jedoch durch die Verkapselung soweit saure Wirkung ist verkapselten zù nicht Gegensatz im dass abgeschirmt, protonenfreisetzenden Verbindungen in der Aminoplastharzmatrix keine verfrühte, unerwünschte Aushärtung stattfindet. Zum gewünschten Aushärtungszeitpunkt wird durch moderate pH-Wert-Senkung eine Härtungskatalyse insofern erreicht, als die Aushärtungstemperaturen der erfindungsgemäßen Aminoplastharzohne bei Systemen als niedriger Härtungskatalysatoren sind. Darüber hinaus wird durch die katalytische Wirkung von verkapselten, protonenfreisetzenden Verbindungen ein vollständigerer Umsatz der Harzmodifikatoren mit dem Aminoplastharz, das heißt im allgemeinen eine vollständigere Veretherung, erreicht.

im erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystem ist möglich, verkapselter Form verschiedene in mehrere eine oder vorliegende Verbindungen einzusetzen. Beispielsweise können Mischungen einer rein flammhemmenden Komponente wie etwa verkapseltes Bortrioxid mit einer sowohl sauer als flammhemmend wirkenden Komponente wie etwa verkapseltes Ammoniumpolyphosphat verwendet werden.

Ammoniumpolyphosphat verwendet werden.

Durch verschiedene Kombinationen können Synergismen ausgenützt werden, das heißt, die Komponenten werden durch deren kombinierten Einsatz in ihrer Wirkung verstärkt.

Das Kapselwandmaterial, welches die Verbindung umgibt, kann 15 erhalten: Alginate, Materialien folgende beispielsweise Chitosan, Arabicum, Latex, Agar-Agar, Gummi Gelatine, ungesättigte Epoxidharze, Phenolharze, Aminoplastharze, Polyvinylalkohole, Polyacrylate, Polyesterharze, Polyamide, Polyacroleine, Polymethacrylate, 20 Polyethersulfone, Wachse, Paraffine, Polyethylenglykole, Cellulosederivate, Glycerinmonostearate, Ethyl- und Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere sowie verschiedene synthetische Polymere.

Kapselwandmaterial ein das wenn Vorteilhaft ist es. Aminoplastharz, ein insbesondere ein Duroplastharz, oder ein Polyesterharz ungesättigtes ein Epoxidharz, Phenolharz enthält.

Die Herstellung von Duroplastharz-verkapseltem Ammoniumpolyphosphat ist beispielsweise in DE 2949537 oder in DE 3316880 beschrieben.

35 Besonders bevorzugt enthält das Kapselwandmaterial ein modifiziertes Aminoplastharz. Insbesondere bevorzugt sind solche modifizierten Aminoplastharze, die vergleichbare

Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise Hydrophilie, Hydrophobie, wie das die Aminoplastharzmatrix bildende modifizierte Aminoplastharz haben.

5 In diesem Fall wird durch die sehr gute Kompatibilität des Kapselwandmaterials mit dem Matrix-Aminoplastharz eine besonders vorteilhafte homogene Verteilung der Kapseln in der Aminoplastharzmatrix erreicht. Daraus resultiert unter anderem eine ausgezeichnete Flammfestigkeit des erhaltenen erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems.

Da die in verkapselter Form vorliegende Verbindung möglichst homogen in der Aminoplastharzmatrix verteilt sein soll, ist es von Vorteil, wenn bei der Zugabe der Kapseln zum modifizierten Aminoplastharz eine gute Durchmischung erfolgt.

15

20

Verhältnis das es, wenn ist Besonders vorteilhaft durchschnittlichen durchschnittlichen Durchmessers zur D Kapselwanddicke d der im erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystem vorliegenden Kapseln zwischen 5 und 1000 liegt. Durch das Verhältnis D/d ist die Zeit bis zur Freisetzung der verkapselten Verbindung definiert. Für D/d >> D ergibt sich geringer Kapselwanddicke, sehr eine Kapsel mit Wirkstoff nach kurzer thermischer Belastung freisetzt wird. Kapsel mit eine sich ergibt D D/d nach längerer Wirkstoff erst der Kapselwanddicke, wo thermischer Belastung freisetzt wird.

Der durchschnittliche Durchmesser D der Kapseln liegt vorteilhafterweise im Bereich von 1-100  $\mu$ m, bevorzugt im Bereich von 10-60  $\mu$ m, besonders bevorzugt im Bereich von 20-50  $\mu$ m.

Die geometrische Form der Kapseln kann beispielsweise 35 kugelförmig, oval oder stäbchenförmig sein, bevorzugt werden sphärische Kapseln eingesetzt. Mit sphärischen Kapseln lässt sich eine besonders homogene Verteilung im Aminoplastharz erzielen.

Besonders vorteilhaft ist ein Aminoplastharzsystem, welches 0,5 bis 50 Gew.%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.% an in verkapselter Form vorliegenden Verbindungen bezogen auf das Gesamtgewicht des ausgehärteten Aminoplastharzsystems enthält.

Die Menge der in den Kapseln enthaltenen Verbindung beträgt etwa 50 bis 98 Gew.\*, bevorzugt 70 bis 90 Gew.\*, bezogen auf das Gesamtgewicht einer in verkapselter Form vorliegenden Verbindung.

Die in verkapselter Form vorliegenden Verbindungen liegen üblicherweise in Pulverform vor. Sie haben ein Schüttgewicht von 200 bis 1600 g/Liter, bevorzugt von 500 bis 1100 g/Liter. Sie können dem modifizierten Aminoplastharz als Pulver und/oder als Suspension zugegeben werden.

20

30

35

Als Suspensionsmittel können beispielsweise Wasser, Alkohole wie etwa Butanol oder Methanol, Diole oder Polyole wie beispielsweise Simulsole, Caprolacton-Derivate, Poly-, Oligo-Esterpolyole oder Trimethylolpropan verwendet werden. Als weitere Suspensionsmittel sind höherviskose, aufkonzentrierte Harzlösungen möglich.

in verkapselter Form die ist es, bevorzugt Besonders vorliegende Verbindung in suspendierter Form zuzugeben. Dabei ist es besonders vorteilhaft, als Suspensionsmittel die im Aminoplastharzschmelze lösungsmittelfreie wesentlichen und/oder zumindest einen Teil der für die Modifizierung des Umetherungsverwendeten Aminoplastharzes Modifizierungsmittel zu verwenden.

Der Feststoffgehalt der Suspension beträgt etwa 30 bis 90 Gew.%, bevorzugt etwa 40 bis 80 Gew.%.

Die Viskosität der Suspensionen liegt im Bereich von etwa 10 bis 5000 mPa\*s, bevorzugt von etwa 250 bis 1000 mPa\*s.

Um eine pump- und dosierfähige Suspension zu erhalten, kann die Suspension gerührt und erwärmt werden.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems erfolgt in den Verfahrensstufen

10

15

20

35

- a) Herstellung einer modifizierten Aminoplastharzlösung
   bzw. -suspension in einem Lösungsmittel,
- b) Aufkonzentrierung der modifizierten Aminoplastharzlösung
   bzw. -suspension zur modifizierten, im wesentlichen
   lösungsmittelfreien Aminoplastharzschmelze,
- c) reaktive Umsetzung der modifizierten, im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzschmelze bei erhöhter Temperatur beispielsweise in einem Extruder oder Kneter zur Vorkondensation und Konditionierung und
- d) Konfektionierung und Austragung des flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems.

Die in verkapselter Form vorliegende Verbindung kann während oder nach jeder der Verfahrensstufen dem modifizierten Aminoplastharz zugegeben werden.

Beispielsweise wird die in verkapselter Form vorliegende Verbindung in Pulverform bei oder nach der Synthese des flüssigen modifizierten Aminoplastharzes zugegeben, sodass eine modifizierte Aminoplastharzsuspension erhalten wird.

30 Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Verbindung bei jenem Verfahrensschritt zuzugeben, wo das modifizierte Aminoplastharz bereits als modifizierte, im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzschmelze vorliegt, das heisst vor oder während der reaktiven Umsetzung.

Wird die Verbindung in Form einer Suspension zugegeben, erfolgt die Zugabe vor oder während der reaktiven Umsetzung.

Bevorzugt erfolgt die Zugabe während der reaktiven Umsetzung in einem Extruder, wobei die Kapseln vorteilhafterweise nach der Hochtemperatur-Vorkondensation, -Konditionierung und reaktiven Umsetzung mit Umetherungsmitteln/Modifikatoren des modifizierten Aminoplastharzes zugegeben werden.

Beispielsweise kann beim Betrieb mit zwei Extrudern in Serie im ersten Extruder die Hochtemperatur-Vorkondensation und -Konditionierung und reaktive Umsetzung mit Umetherungsund/oder Modifizierungsmitteln erfolgen.

10

15

20

35

Bedingungen stattfindet.

Im zweiten Extruder wird dann bei gemäßigten Bedingungen die Verbindung vorliegende Form verkapselter lösungsmittelfreien wesentlichen im modifizierten, Aminoplastharzschmelze compoundiert, wobei anschließend eine weitere Vorkondensation und Konditionierung sowie reaktive Umetherungsmitteln und/oder mit Umsetzung sauren, katalytischen leicht Modifizierungsmitteln unter

Es ist auch möglich, die Zugabe der in verkapselter Form vorliegenden Verbindung auf mehr als eine Verfahrensstufe aufzuteilen.

Auch die Umetherungs- und/oder Modifizierungsmittel können in verschiedenen Verfahrensschritten, beispielsweise während und/oder nach der Synthese des modifizierten Aminoplastharzes und/oder während dem Aufkonzentrieren und/oder der reaktiven Umsetzung zugegeben werden.

30 Die Modifizierungsmittel werden im allgemeinen in einer Menge von 0,5 - 20 Gew.% zugesetzt.

Die Herstellung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw.
-suspension erfolgt in einem pH-Bereich von pH = 2 bis pH =
7, bevorzugt von etwa pH = 3 bis pH = 6,9.

Dabei ist der Temperaturbereich etwa 40 bis 160 °C,
bevorzugt etwa 70 bis 120 °C und der Druckbereich etwa 0 bis

Überdruck. Die bar bevorzugt etwa 0 bis 5 bar, 5 und 300 Minuten, Reaktionszeit beträgt zwischen etwa Minuten. und 120 15 etwa zwischen bevorzugt Feststoffgehalt der modifizierten Aminoplastharzlösung- und oder -suspension liegt im Bereich von etwa 15 bis 60 Gew.%, bevorzugt im Bereich von etwa 25 bis 40 Gew.%.

Anschließend wird der pH-Wert der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw. -suspension alkalisch gestellt, wobei ein pH-Wert im Bereich von etwa pH = 7 bis 12, bevorzugt im pH-Bereich von etwa 8 - 9,5 vorteilhaft ist.

10

15

20

Durch Abdestillation der Lösungsmittel wird die modifizierte Aminoplastharzlösung bzw. -suspension aufkonzentriert. Dies erfolgt beispielsweise in Rührreaktoren mit Destillationsaufsatz, in Dünnschichtverdampfern oder in Filmtrudern, bevorzugt in Dünnschichtverdampfern.

Die Aufkonzentrierung erfolgt in einem Temperaturbereich von

etwa 50 bis 180 °C, bevorzugt von etwa 70 bis 140 °C und in einem Druckbereich von etwa -1 bis 0 bar, bevorzugt von etwa -0,95 bis -0,5 bar Überdruck. Die Verweilzeit beträgt zwischen etwa 1 und 120 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 3 und 60 Minuten.

Dabei wird eine modifizierte, im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzschmelze mit einem Feststoffgehalt von etwa 95 bis 100 Gew.% und einer Glastemperatur von etwa 30-130°C, bevorzugt etwa 60-100°C, erhalten.

Die Viskosität der Schmelze liegt im Bereich von etwa 30 150 mPa.s bis 100 Pa.s, bevorzugt bei etwa 300 mPa.s bis 30 Pa.s, gemessen bei 130 °C.

Anschließend wird die modifizierte, im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzschmelze durch reaktive

35 Umsetzung bei erhöhter Temperatur beispielsweise in einem Extruder oder Kneter zur Vorkondensation und Konditionierung weiterverarbeitet.

Falls Umetherungsmittel und/oder Modifikatoren zugesetzt wurden, dienen diese Apparate ebenfalls zur Compoundierung und Herstellung einer gleichmässigen Verteilung dieser Stoffe im Aminoplastharz, und es erfolgt dort deren reaktive Umsetzung mit der Aminoplastharzschmelze.

Bei der Vorkondensation erfolgt ein Molmassenaufbau der monomeren zu oligomeren beziehungsweise polymeren Strukturen. Bei der Konditionierung erfolgt eine Abspaltung von thermisch instabilen, leicht flüchtigen, gasförmigen Verbindungen und Molekülgruppen aus der modifizierten Aminoplastharzschmelze, welche dadurch an Lagerstabilität gewinnt.

10

30

35

Die reaktive Umsetzung wird bevorzugt in einem 15 Doppelschneckenextruder durchgeführt. Zur Verweilzeiterhöhung kann ein Verweilzeitapparat vorgeschalten werden.

Eine vorteilhafte apparative Variante besteht darin, zwei Extruder in Serie zu betreiben.

20 Dadurch wird hohe Flexibilität betreffend des Ortes der Zudosierung von Komponenten, der reaktiven Umsetzung, der Vorkondensation und der Konditionierung erreicht.

Die reaktive Umsetzung erfolgt in einem Bereich der Massetemperatur von etwa 130 bis 250 °C, bevorzugt von etwa 140 bis 220 °C und in einem Druckbereich von etwa -1 bis 0 bar, bevorzugt von etwa -0,95 bis -0,1 bar Überdruck. Die Verweilzeit beträgt zwischen etwa 0,5 und 10 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 1 und 5 Minuten.

Nach der reaktiven Umsetzung des die verkapselte Verbindung enthaltenden Aminoplastharzes wird dieses konfektioniert, beispielsweise granuliert und das erfindungsgemäße flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem ausgetragen.

Dabei erfolgt nach dem Austritt aus dem Extruder ein Abkühlen und Konfektionieren der Aminoplastharzschmelze. Hierzu können Apparate wie Stranggranulatoren, Walzengranulatoren, Heissabschlaggranulatoren oder Pastilliervorrichtungen verwendet werden.

5 Das erfindungsgemäße flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem liegt als Feststoffgranulat vor mit einer Körnung von etwa 0,2-10 mm, bevorzugt 1-3 mm. Das Aussehen richtet sich nach der Farbe der verkapselten Verbindung bzw. der Additive und ist üblicherweise weiß-opak. 10 Der Glaspunkt des flammfest ausgerüsteten

Der Glaspunkt des flammfest ausgelusteten Aminoplastharzsystems liegt bei etwa 40 bis 140°C, der Schmelzpunkt bei etwa 70°C bis 160°C. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems liegt im Bereich von etwa 5 bis 100.000 Pa\*s, bevorzugt im Bereich von etwa 50 bis 50000 Pa\*s, gemessen bei 130 °C.

15

30

35

Das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem kann beispielsweise für die Herstellung von Hybridharzsystemen verwendet werden.

Diese können beispielsweise durch Mischung und/oder chemische 20 Umsetzung der erfindungsgemäßen Aminoplastharzsysteme mit unmodifizierten Melaminund/oder modifizierten Polyurethanharzen, Epoxidharzen, Formaldehydharzen, Alkydharzen und/oder Polyesterharzen ungesättigten Schmelzen in einem Kneter, Mischer oder Extruder hergestellt werden.

die ist, dass durch solcher Systeme Vorteil Der den Harzsysteme mit genannten der Compoundierung Aminoplastharzsystemen , eine erfindungsgemäßen Flammfestausrüstung dieser Harzsysteme erreicht wird.

Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem als Pressmassenharz oder Spritzgussharz weiter zu verarbeiten.

Für Pressmassen wird üblicherweise das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem als Granulat bzw. Pulver verwendet.

Die Viskosität des dafür geeigneten Aminoplastharzes liegt üblicherweise im Bereich von etwa 100 bis 100.000 Pa\*s, bevorzugt im Bereich von etwa 1000 bis 50000 Pa\*s, gemessen bei 130 °C.

Als Presswerkzeuge werden beispielsweise Oberkolben- und/oder Unterkolbenpressen eingesetzt.

Die Presstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von etwa 130° bis 220°C, bevorzugt von etwa 150°C bis 190°C. Der Pressdruck kann im Bereich von etwa 5 bar bis 250 bar gewählt werden, bevorzugt liegt er zwischen etwa 50 bis 200 bar. Dabei liegt die Pressdauer für einen Aushärtungsgrad von 90-95% zwischen etwa 120 sec und 600 sec, bevorzugt zwischen etwa 180 sec und 360 sec.

Für den Spritzguss wird das erfindungsgemäße flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem beispielsweise in einem Schneckenförderer, bevorzugt in einem Extruder als Granulat und/oder als Pulver aufgegeben, darin aufgeschmolzen und in die Spritzgußform injiziert.

Die Viskosität des dafür geeigneten Aminoplastharzes liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5.000 bis 100.000 Pa\*s, bevorzugt im Bereich von etwa 10.000 bis 50000 Pa\*s, gemessen bei 130 °C.

Herkömmliche Spritzgießanlagen können hierfür eingesetzt werden. Solche Systeme arbeiten beispielsweise in einem Bereich von etwa 130° bis 220°C, bevorzugt von etwa 150°C bis 190°C. Der Einspritzdruck an der Düse liegt im Bereich von etwa 500 bar bis 2500 bar, bevorzugt zwischen etwa 1000 bis 2000 bar. Dabei beträgt die Zykluszeit des Spritzgusses für einen Aushärtungsgrad von 90-95% liegt zwischen etwa 60 sec und 600 sec, bevorzugt zwischen etwa 120 sec und 300 sec.

35

30

10

15

Weiterhin ist es möglich, das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem mit einem Trägermaterial zu einem Verbundwerkstoff zu verarbeiten.

5 Dabei können als Trägermaterialien beispielsweise Fasern, Fliese, Gewebe, Holz und/oder auch Polymere verwendet werden. Als Fasern werden bevorzugt Cellulose-, Glas-, Flachs-und/oder Kohlenstofffasern eingesetzt.

Verbundwerkstoffe ist Herstellung der Für die 10 mit dem Trägermaterial das beispielweise möglich, erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystem zu bepulvern. Um eine möglichst gute Verteilung des Harzsystems zu gewährleisten, kann es notwendig sein, das Harzgranulat vorher zu mahlen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das Harz 15 Trägermaterial durch das wird und aufgeschmolzen Harzschmelze gezogen wird, wodurch der Harzauftrag erfolgt.

20

30

35

Nachdem das Harz auf das Trägermaterial aufgebracht ist, erfolgt ein Vorkondensationsschritt im Bereich von etwa 110-250 °C, bevorzugt im Bereich von etwa 150-220°C für eine Harzsystem in wobei das 1-10 Minuten, Dauer von etwa geschmolzenem Zustand weiterkondensiert und auf so lagerfähige Dabei werden wird. fixiert Trägermaterial Prepregs erhalten.

Der Gehalt an erfindungsgemäßem flammfest ausgerüstetem Aminoplastharzsystem im Verbundwerkstoff liegt im Bereich von etwa 20 bis 80 Gew.%, wobei der tatsächliche Gehalt abhängig vom gewünschten Verarbeitungsverfahren und den erforderlichen Eigenschaften ist.

Die erhaltenen Prepregs können dann anschließend unter Temperaturerhöhung jeder gewünschten Formgebung unterzogen werden. Die Formgebung erfolgt beispielsweise durch einen Pressvorgang wie Formpressen, Doppelbandpressen, 3D-Pressen und/oder Tiefziehen.

Beim Pressvorgang erfolgt die Aushärtung des Harzsystems. Der Aushärtungsgrad kann mittels Ultraschall verfolgt und auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Falls eine latent saure Verbindung verkapselt ist, wird während des Verpressens dosiert Säure freigesetzt und die Besitzt sauren pH-Bereich. im erfolgt Aushärtung verkapselte Verbindung keine latent sauren Eigenschaften, alkalisch. Die Aushärtung erfolgt die Aushärtung allen pH-Bereichen erfolgen, grundsätzlich in alkalischen pH-Bereich die Aushärtungszeit wesentlich höher als im sauren pH-Bereich liegt. So liegen im alkalischen pH-Bereich die Aushärtungszeiten zwischen etwa 120 und 600 sec, im sauren pH-Bereich liegen die Aushärtungszeiten zwischen etwa 60 und 360 sec.

20

10

15

Bevorzugt werden die Verbundwerkstoffe in einem sauren pH-Bereich von etwa pH 3 - 6,5 ausgehärtet. Dabei betragen die Temperaturen bei der Aushärtung etwa 90 bis 250 °C, bevorzugt etwa 120 bis 190 °C. Die Dauer des Aushärtungsvorganges beträgt etwa 0,5 bis 30 Minuten, bevorzugt etwa 3 bis 10 Minuten. Der Pressdruck liegt im Bereich von 10 bis 250 bar, bevorzugt von etwa 50 bis 200 bar.

Falls durch das Verpressen und Aushärten Spannungen im 30 Material entstehen, können diese durch Tempern abgebaut werden. Hierfür werden die Proben bis zu etwa 240 Stunden bei bis zu etwa 110 °C bis zur Gewichtskonstanz gelagert.

Das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem kann als flammfester Aminoplastharzwerkstoff beispielsweise für die Herstellung von Rohren, Platten, Profilen, Spritzgussteilen oder Fasern eingesetzt werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist beispielsweise als Härter bzw. Vernetzer in Pulverlacksystemen.

Verbundwerkstoffe, die mit dem erfindungsgemäßen Harzsystem hergestellt werden, können beispielsweise für die Herstellung von flammfesten Produkten wie Formteile für die Automobilindustrie, Verkleidungen für Gebäude und Maschinen, Kabelisolierungen oder Dämmstoffen eingesetzt werden.

10

15

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert:

- 1 Allgemeines Herstellungsbeispiel für das modifizierte Aminoplastharzsystem
- 1.1 Herstellung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw.-suspension
- 20 Die Versuchsbeispiele für die Herstellung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw. -suspension sind aus Tabelle 1 ersichtlich.
- Bei den Versuchen 1 bis 10 wurde kein Umetherungsmittel zum veretherten Melaminharz zugegeben.

Bei den Beispielen 5, 10, 11 und 15 wurde keine verkapselte Verbindung zugegeben, sie dienen als Vergleichsbeispiele.

- 30 Die in der Tabelle angeführten Mengen an Melamin, Methanol und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator wurden in einem Rührreaktor unter Rühren vermischt.
- Danach wurde bei den Versuchen 11, 12, 15 und 16 das 35 Umetherungsmittel Simulsol BPPE zur Reaktionsmischung zugegeben diese Variante ist in Tabelle 1 aus der Spalte al ersichtlich.

Bei den Versuchen 1 und 6 wurde nach dem Vermischen von Melamin, Methanol und p-Toluolsulfonsäure die verkapselte Verbindung in Form von Exolit 422 zugegeben. Diese Variante ist in Tabelle 1 aus der Spalte bl ersichtlich.

Die Mischung wurde dann auf die Reaktionstemperatur  $T_{\text{Reakt}}$  erhitzt. Anschließend wurde auf ca. 60 °C vorerwärmtes Formalin schnell zugemischt und somit die Reaktion gestartet.

Nach Erreichen des Klarpunktes ( $t_{\rm Klar}$ ) wurde noch solange wie gewünscht bei der Reaktionstemperatur weitergerührt (Reaktionszeit  $t_{\rm Reakt}$ ). Danach wurde die Reaktion durch Abkühlen der Reaktionsmischung auf ca. 30 °C abgebrochen.

10

20

35

Bei den Versuchen 1 und 6 ist kein Klarpunkt ersichtlich, da 15 die Kapseln in der Reaktionsmischung suspendiert sind. Es wird daher in der Spalte treakt die Gesamtreaktionszeit angegeben.

Nach dem Abkühlen wurde mit KOH-Lösung der pH-Wert auf ca. 9.5 gestellt.

Ergebnis der Synthese war eine modifizierte Aminoplastharzlösung bzw. -suspension in Methanol/Wasser.

Bei den Versuchen 2, 7, 12, und 16 wurde die verkapselte Verbindung in Form von Exolit 422 an dieser Stelle der fertigen Aminoplastharzlösung zugegeben. Diese Variante ist in Tabelle 1 aus der Spalte b2 ersichtlich.

30 1.2. Aufkonzentrierung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw. -suspension aus 1.1

Die Versuchsparameter der Beispiele 1 bis 18 für das Aufkonzentrieren des Aminoplastharzes sind in Tabelle 2 dargestellt.

Nach der Aminoplastharzsynthese wurde mit zwei in Serie geschaltenen Dünnschichtverdampfern DSV1 und DSV2 unter Vakuum ( $P_{DSV1}$ ,  $P_{DSV2}$ ) und Erhitzen ( $T_{DSV1}$ ,  $T_{DSV2}$ ) das Methanol/Wasser-Lösungsmittelgemisch vom Aminoplastharz

abgetrennt und eine Aminoplastharzschmelze erhalten. in den ersten Aminoplastharzlösung Input an Der Tabelle 2 mit  $m_1$ in DSV1 ist Dünnschichtverdampfer bezeichnet, der Output an Aminoplastharzschmelze aus dem zweiten Dünnschichtverdampfer DSV2 mit  $\mathbf{m_{\hat{2}}}$ . Dieser Output aus dem DSV2 entspricht dem Input in den nachfolgenden Extruder. Die Drehzahl des DSV1 ist mit  $n_{DSV1}$ , die Drehzahl

Entsprechend der in Tabelle 2 mit **Spalte a3** bezeichneten Variante wurde bei den Versuchen 13 und 17 das Umetherungsmittel Simulsol BPPE in den Dünnschichtverdampfer

DSV2 zudosiert.

Nach der Aufkonzentrierung wurde eine modifizierte im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzschmelze

erhalten.

des DSV2 mit  $n_{DSV2}$  angegeben.

20

15

10

#### 1.3. Reaktive Umsetzung der modifizierten Aminoplastharzschmelze

Die modifizierte, im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzschmelze aus 1.2. wurde im nachfolgenden Extrusionschritt reaktiv umgesetzt. Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 3 dargestellt.

30 Bei den Beispielen 14 und 18 wurde im Extrusionschritt das Umetherungsmittel Simulsol BPPE zugegeben. Diese Variante ist in der Tabelle 3 mit Spalte a4 bezeichnet.

Bei den Versuchen 4, 9, 13, 14, 17 und 18 wurden die Exolit 35 422 - Kapseln im Extrusionsschritt zugegeben. Diese Variante ist in der Tabelle 3 mit Spalte b3 bezeichnet. Bei den Versuchen 3 und 8 wurde ebenfalls die verkapselte Verbindung Exolit 422 im Extrusionsschritt zugegeben, wobei sie in 50 Gew. Harzlösung suspendiert wurde. In der Tabelle ist diese Variante aus der Spalte abl ersichtlich. Die 50 Gew. Harzlösung wurde, gemäß der Beispielnumerierung, aus der entsprechenden Harzlösung aus 1.1 hergestellt. Die Spalte abl ist untergliedert in den Gesamtmassenstrom [kg/h] (Suspensionsmittel + Kapseln) und den Gehalt an Kapseln [Gew. %] in der Suspension.

10

15

20

Die Extrusion erfolgte unter Entgasungsvakuum  $P_{Extr}$ , einer Durchschnittstemperatur der ersten 6 Extruderzylinder von  $T_{\emptyset_{1-6}}$ , einer Massetemperatur von  $T_{Masse}$  und einer Schneckendrehzahl  $n_{Extr}$ . Der Ausstoss des Extruders ist mit  $m^*_{Extr}$  angegeben.

Der extrudierte Strang des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems wurde nach der Extrusion gekühlt und granuliert. Das erhaltene Produkt war ein Granulat mit einem Glaspunkt  $\mathbf{T}_g$  sowie einer Schmelzviskosität  $\boldsymbol{\eta}$ .

Die Schmelzviskosität  $\eta$  wurde isotherm bei 100 und 130 °C gemessen. Falls eine Messung bei einer Temperatur nicht möglich war ist das durch "--" gekennzeichnet.

In Tabelle 3 ist auch der Kapselgehalt in Gew. % bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudates angeführt.

Die in der Tabelle angegebene Aushärtungszeit in s bezeichnet die Zeitdauer, welche für einen Aushärtungsgrad von 90 bis 95 % bei der jeweiligen Temperatur benötigt wird. Die Angabe erfolgt in "Aushärtungszeit [s] / Aushärtungstemperatur [°C]".

denjenigen erkennbar, dass bei Tabelle ist 3 Aus Aminoplastharzsystemen, denen keine verkapselten Verbindungen 35 zugegeben wurden (Vergleichsversuche 5, 10, 11, 15) sowohl auch ist als deutlich länger die Aushärtungszeit

notwendige Aushärtungstemperatur deutlich höher ist im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystemen, welche verkapselte Verbindungen enthalten.

Pormalin CH <sub>3</sub> OH 37% [kg] [kg] [kg] 24,46 57,88 24,46 57,88 24,46 57,88 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23 30,0 55,23
CH3O [Kg3o] [Kg3

1 Simulsol BPPE
2 Exolit 422
\* Gesamtreaktionszeit

	m 2 [kg/h]	6'6	6,6	- 0-	101	10,7	10,7	.9,5	9,5	6,6		9,9	6'6	11.0	2 / 3 - 1	6'6	11,6	6.6		10,3	10,0	10,4	σ		
	n <sub>bsv2</sub> [U/Min]	400	400		00	400	400	400	400	400		400	400	007	P	400	400	400		400	400	400	00.7	20	
ungen	n <sub>psv1</sub> [U/Min]	1400	1400		1400	1400	1400	1400	1400	1400	2021	1400	1400		1400	1400	1400	00.5	202	1400	1400	1400	307	7400	
der modifizierten Aminoplastharzlösungen	Umetherungsmittel <sup>3</sup> [kg/h] a3						1	1			1	1	,		1	ı	1.74		•		1	ر ب ب ب			73
r modifizie	P <sub>psv2</sub> [mbar]	150	200	150	150	150	150	150	160	251	150	150	6.1	OCT	150	150	5	on T	150	150	150		150	,	Tabelle
trierung de	Posvi	0	120	150	150	150	150	00 5		150	150	150		150	150	150	201	150	150	150	7 7		150	150	
Aufkonzentrierung	Tpsvz	7	140	140	140	140	0.5	2 3	140	140	140	071	2 1	140	140		T#0	140	140	140	9,5	140	140	140	
	Tost	3	85	85	95	95	1 3	32	06	90	105	L	T02	105	001	207	85	100	100	00.	201	95	100	100	
	E .	[kg/n]	30	30	35	3.5		35	30	30	3.5		35	35	ų,	33	25	35	35	u c	25	30	35	35	
	Вѕр	Nr.	-1	7	~	, ,	<b>3"</b>	2	ه	7	α	'n	6	10		=	17	13	14	;	2	16	17	۳	١

			_		<u>,</u>	—т			_		$\neg$	$\neg$		T	$\neg$	$\neg$		1	$\top$	Т	$\neg$		Г	Т	$\neg$	
	Kapseln	[Gew. %]		10	22	10	10	-	};	91	16	15	15			1	35	35.5	<u> </u>	34	•	28	a c	3	29	
Granulate		zeit [s]	,	80 / 150	100 / 150	300 / 150	120 / 150	300 / 180	-  -	90 / 150	100 / 150	500 / 150	110 / 150	.   -	530 / 180	540 / 180	280 / 150	۱ -	360 / TOO	420 / 150	500 / 180	240 / 150	011 / 010	\ \ ·	240 / 150	
Eigenschaften der G	ກຸ [Pa*s]	isotherm bei	- 1	15000 /	10000 /	200 /	3000 /	עימש /	-	11000/	8000 /	300 /	2000 / 1000	-[ -	/ 70	/ 50	1500 /	.  .	/ 008	300 /	/ 100	2500 /	.  -	T000 /	200 /	
1		် ပြီ		82	71	52	09	,	6	73	65	45	ŭ	ñ	69	50	60		55	53	55	64		19	28	
hmelzen,	su	p3	[kg/h]	1	ı		1.19	.	'	-	1	ı	1 75	1, /3		•	,		6,1	6,1	1	,		3,9	4,1	
der modifizierten Aminoplastharzschmelzen,	4 Kapseln <sup>5</sup>	ab1	Gehalt[Gew.%]	,	•	49.6	1 '		•	1	. 1	50,0		1	1	1			•	ŀ		. 1		1	ı	Tabelle 3
erten Ami	Umetherungsmittel4		[kg/h]	,	,	2 68 <sup>6</sup>		,	,		-	4.06	~ [	,	1	-		,	-	•	,		•	,	,	
modifizi	Umetheru	a4	[kg/h]	,	,	,			•	1		,		,	'ı	,			,	2,7	,			1	0,7	
ا ا		m sxtr	TH /Fw]	8.6	٠١ ٠			11,8	10,6	9,4	9,6	1,5	6197	11,55	8,6	10.7	124	9'6	17,2	18,1	-	2 2	9,7	13,9	14,3	
Dmsetzun		Dextr	rmd 11	330	330	25	330	330	330	330	330		330	330	330	230	250	330	330	330	3.30	OF C	330	330	330	
Doaktive		Pextx	[mpar]	950	3 3	200	960	960	960	096	046		960	500	096	000	300	300	960	960		200	300	960	096	
	<b>'</b>	Twasse		1 20	20 5	051	190	140	220	130	2 7 7	2	200	155	220		230	180	190	1 00	150	572	170	180	180	
		TØ1-6		2.5	130	140	200	150	240	140	21 7	130	210	170	240		250	200	210	5	217	245	190	200	200	;
		Bsp	Nr.	,	- 1	2	m	4,	ហ	,	,	1	80	9	٦	;	=	17	13		14-1	27	16	17	ļ c	3

4 Simulsol BPPB 5 Exolit 422 6 Suspensionsmittel: 50 Gew.% Harzlösung

### 2 Herstellung einer Reinharzplatte aus dem modifizierten Aminoplastharzsystem

Aus dem in 1 hergestellten Aminoplastharzsystem der Versuche 4, 5, 9, 10, 11, 13, 15, 17 wurde eine Pressplatte mit den Abmessungen 100 x 100 x 3 mm hergestellt.

Als Werkzeug dafür diente eine Laminatpresse. Das Granulat wurde gemahlen und das Pulver dann in die auf 100°C erwärmte Edelstahlform gefüllt und für ca. 8 min bei dieser Temperatur aufgeschmolzen.

Anschließend wurde das Presswerkzeug auf 180°C erhitzt, für 30 min in die 180°C heiße Presse gelegt und bei 80 bar verpresst. Danach erfolgte für eine Dauer von ca. 15 min die Abkühlung des Probekörpers in der Presse auf 70°C.

15 Die Reinharzplatte wurde mit 70°C aus der Form entnommen. Aus dieser Reinharzplatte wurden Prüfstäbe für mechanische Tests und für Brandtests hergestellt.

Der Brandtest UL-94 ist ein Test zur Bestimmung der Brennbarkeit von Materialien. Die Einteilung erfolgt nach den Brandklassen V-0, V-1, V-2, n.b., wobei V-0 die höchste (beste) Brandklasse ist, d.h. das Brandverhalten erfüllt alle Testkriterien und n.b. nicht bestanden bedeutet. Der UL-94 Test wird nach ASTM 2863, vertikal, durchgeführt.

Die Eigenschaften der Reinharzplatte sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

In Bezug auf die Brandtests zeigt Tabelle 4, dass die erfindungsgemäßen Aminoplastharzsysteme ein ausgezeichnetes Brandverhalten aufweisen. Bei den veretherten Harzen der Versuche A, C wurde die beste Brandklasse V-0 erhalten, bei den umgeetherten Harzen F und H konnten die Brandklassen V-1 und V-2 erreicht werden.

30

10

Im Vergleich dazu wurde von keinem der kapselfreien Harze der Versuche B, D, E und G der Brandtest bestanden.

Aus der Tabelle 4 ist weiters ersichtlich, dass sich durch keine erfindungsgemäßen Kapseln der Einarbeitung. Zugfestigkeit und Zugdehnung im Verschlechterung der 15) 5, 10, 11. kapselfreien (Bsp. den Vergleich zu Aminoplastharzsystemen ergibt.

Bei den umgeetherten Harzen aus den Versuchen E, F, G und H
ist außerdem erkennbar, dass bei den erfindungsgemäßen
kapselhältigen Harzsystemen (Versuche F und H) ein deutlich
höherer Diol-Umsatz erreicht wird als bei den kapselfreien
Harzen (Versuche E und G). Ein höherer Diol-Umsatz resultiert
in geringeren Emissionen während der Aushärtung bzw. im
Endprodukt.

Auch bei der Volumenkontraktion, die ein Maß für den Schwund beim Aushärten ist, ergeben sich für die erfindungsgemäßen 20 kapselhältigen Aminoplastharzsysteme deutlich kleinere Werte als bei den Vergleichsharzen.

## 3 Herstellung von Naturfaserverbunden

5

Das erfindungsgemäße modifizierte Aminoplastharzsystem der Versuche 4, 5, 9, 10, 11, 13, 15, 17 aus 1 wurde mit einer Flachsfaservlies einem ein au£ Pulverstreuanlage ein aufgestreut, wobei  $300-350 \text{ g/m}^2$ von Flächengewicht Harzauftrag von etwa 30% des Gesamtgewichtes erreicht wurde. Das bepulverte Vlies wurde anschließend in einem IR-Feld bei 190°C für 2 min vorkondensiert, anschließend wurden Formen mit 300 x 200 mm ausgestanzt. 6 Lagen von bepulverten Vliesen wurden dann mit der bepulverten Seite nach oben übereinander gelegt und dieser vorkondensierte Faserverbund in eine auf 35 180°C erhitzte evakuierbare Oberkolbenpresse gelegt.

Nach einer Vorwärmzeit von 30 sec wurde in der ersten Pressstufe für 20 sec auf 400kN gepresst, wobei gleichzeitig das Vakuum auf 200 mbar Absolutdruck gestellt wurde. Danach wurde für 20 sec unter Vakuum entlüftet. In der zweiten Pressstufe wurde der Faserverbund bis zum Aushärtungsgrad von 95%, gemessen mittels Ultraschall, gepresst. Der ausgehärtete Verbundwerkstoff wurde bei 180°C heiß entnommen.

Die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes sind der Tabelle 5 10 zu entnehmen.

Daraus sind deutliche Vorteile der erfindungsgemäßen. Aminoplastharzsysteme gegenüber kapselfreien Harzen (Bsp. 5, 10, 11, 15) in Bezug auf das Brandverhalten, den Diol-Umsatz, die Volumenkontraktion, die Aushärtungszeit und die Schlagzähigkeit ersichtlich.

		Т	Т		Γ	Т		T		T			T		T	$\neg$		
	Volumen- kontraktion		[4]	<u>م</u>		10	α	,	6		12		6	11		6		
	Masseverlust bei der Verarbeitung		[Gew. 8]	۲۵, E		4	*	11	U	n	11		3,5	a		ю.		
c ohne Ver	Umsatz Diol		[8]	•		1		'		ı	2	3	82	,	90	80		
rzprobekörpeı	Zugdehnung		[%]	-	717	1,5		1,4		1,6		2,3	1,5		2,0	-	1	
tten - Ha	Zugfest- igkeit		[MPa]		40	35		35		30		25	3.5		30	3.5	35	E
Deinherzh]	UL-94 3mm Platte		1		V-0	Ę		Λ-0		n.b.		n.b.	4-2	7_1	п.b.		1-A	
40.00	Igenscharten der Kapsel-Gehalt		[4 8]	loca: o1	10			r.		1		1		35,5	,		28	
	Harz aus Bsp. Nr.				4	,	5		٧	,	10	11		13	ņ	3	17	
	Versuch				4		Ф		ט		Α	[X1		ម	t	9	щ	

							Tobokov		seerverstär)	kung	
		Big	enschafter	der Fas	gerverbund	1770U - 91					, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
Versuch	Harz Nr.	Faser- gehalt	Kapsel- Gehalt im Harz	UL-94 3mm Platte	Zugfest- igkeit	Zug- dehnung	Umsatz Diol	Masseverlust bei der Verarbeitung	Volumen- kontrakt- ion	Aushartungs- zeit bei 180°C	scniag- zāhig- keit
										[202]	[17.T/m2]
		- <del>-</del>	[Gew.%]	[]	[MPa]	<u>%</u>	[%]	[Gew. %]	[8]	nasi	f m /ovl
					0000	3.5		1,9	1,0	180	28
A1	4	20	07	2	0000	,			ر م	370	25
BI	2	20	1	n.b.	7800	3,0	•	7.77	2		
		;	,	77	7900	3,3	,	2,5	1,3	240	30
CI	6	2,0	CT	}					,	7.00	23
;	,	020	1	n.b.	7800	3,1		2,2	2,9	440	3
ď				1	0000	7 4	65	3,0	3,5	009	20
田	7	20	,	п.р.	2000				r	360	26
<u></u>	13	70	35,5	0-Λ	6200	5,1	35	3,2	,		
;				-	0000	0 4	09	2,6	3,0	530	22
G1	15	2	,	i i	2000				,	000	200
F	17	70	28	0-Δ	7000	4,6	93	2,8	6,0	222	
TH		2				Tabelle	1e 5				

#### Patentansprüche

- Flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem, insbesondere Melamin-Formaldehydharz-, Melamin-/Harnstoff-Formaldehydharz- oder Harnstoff-Formaldehydharzsystem, mit
  - a) einer modifizierten Aminoplastharzmatrix, wobei im modifizierten Aminoplastharz die primären Aminoplastkondensationsprodukte mindestens teilweise in veretherter Form vorliegen und das modifizierte Aminoplastharz aus einer im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzschmelze erhalten wurde und
    - b) mindestens einer Phosphor und/oder Stickstoff und/oder Bor in chemisch gebundener Form enthaltenden und in verkapselter Form, insbesondere von einem Kapselwandmaterial umsschlossenen Form, in der Aminoplastharzmatrix vorliegenden Verbindung als flammhemmender Komponente.

20

15

5

10

 Aminoplastharzsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen verethert ist.

25

30

Aminoplastharzsystem nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Aminoplastharz Umetherungsmittel und/oder Modifizierungsmittel und/oder Füllstoffe, Verstärkungsfasern, weitere Polymere, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthält.

4. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Umetherungsmittel aliphatische C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole oder aromatische Alkohole, Diole, Polyole oder deren Mischungen eingesetzt werden.

5

Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher 5. gekennzeichnet, dadurch Ansprüche, genannten vorliegende verkapselter Form mindestens eine in Melaminpolyphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Verbindung Phosphor-säureester und Phosphonsäureester auf Basis der Umsetzung von Phosphorpentoxid bzw. Phosphortrioxid Pentaerythrit bzw. Dipentaerythrit, Ammonium- und Melaminsalze enthält.

10

Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher 15 6. gekennzeichnet, dass dadurch Ansprüche, genannten vorliegende verkapselter Form mindestens eine in Verbindung neben der flammhemmenden zusätzlich eine protonenfreisetzende Wirkung hat.

20

7. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mehrere verschiedene in verkapselter Form vorliegende Verbindungen enthält.

30

- 8. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kapselwandmaterial ein Duroplastharz, insbesondere ein Aminoplastharz, ein Epoxidharz, ein ungesättigtes Polyesterharz oder ein Phenolharz aufweist.
- 9. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kapselwandmaterial ein modifiziertes Aminoplastharz aufweist, welches ähnliche Oberflächeneigenschaften wie das die modifizierte

Aminoplastharzmatrix bildende modifizierte Aminoplastharz hat.

- 10. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine in verkapselter Form vorliegende Verbindung in homogen verteilter Form in der Aminoplastharzmatrix vorliegt.
- 10 11. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Durchmesser zu Kapselwanddicke der Kapseln zwischen 5 und 1000 liegt.
  - 15 12. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der durchschnittliche Durchmesser D der Kapseln im Bereich von 1-100  $\mu$ m, bevorzugt von 10-60  $\mu$ m, besonders bevorzugt von 20-50  $\mu$ m liegt.

- 13. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die geometrische Form der Kapseln sphärisch ist.
- 25 14. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge mindestens einer in verkapselter Form vorliegender Verbindung 0,5 bis 50 Gew.%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des ausgehärteten Aminoplastharzsystems ist.
- 15. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
   Menge mindestens einer in den Kapseln enthaltenen

Verbindung 50 bis 98 Gew.%, bevorzugt 70 bis 90 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht einer in verkapselter Form vorliegenden Verbindung beträgt.

5 16. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine in verkapselter Form vorliegende Verbindung dem modifizierten Aminoplastharz als Pulver und/oder als Suspension zugegeben wird.

10

15

20

- 17. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Suspensionsmittel die im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzschmelze und/oder zumindest ein Teil der für die Modifizierung des Aminoplastharzes verwendeten Umetherungs- und/oder Modifizierungsmittel verwendet werden.
- 18. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der Suspension 30 bis 90 Gew.%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.% und die Viskosität 10 bis 5000 mPa\*s, bevorzugt 250 bis 1000 mPa\*s beträgt.



19. Verfahren zur Herstellung eines flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems,

#### dadurch gekennzeichnet, dass

a) eine modifizierte Aminoplastharzlösung oder

Aminoplastharzsuspension aus einem Aminoplastbildner,
einer Carbonylverbindung und einem C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkohol bei
pH = 2 bis 7, einer Temperatur von 40 bis 160 °C,
einem Druck von 0 bis 5 bar und einer Reaktionszeit
von 5 bis 300 Minuten hergestellt wird,

b) nach Alkalischstellen des pH-Wertes die modifizierte Aminoplastharzlösung oder Aminoplastharzsuspension durch Abdestillieren der Lösungsmittel bei 50 bis 180 °C, -1 bis 0 bar und einer Verweilzeit von 1 bis 120 Minuten zu einer im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzschmelze aufkonzentriert wird,

5

10

15

20

25

c) die im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzschmelze bei einer Temperatur von 130 bis 250 °C, -1 bis 0 bar und einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Minuten in einem Extruder oder Kneter zur Vorkondensation und Konditionierung umgesetzt wird,

wobei die Zugabe mindestens einer von einem Kapselwandmaterial umschlossen, also in verkapselter Form vorliegenden Verbindung während oder nach Schritt a) und/oder während oder nach Schritt b) und/oder während oder nach Schritt c) erfolgt, worauf

- d) das flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem konfektioniert und ausgetragen wird.
- 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass dem modifizierten Aminoplastharz während oder nach Schritt a) und/oder während Schritt b) und/oder während Schritt c) Umetherungs- und/oder Modifizierungsmittel zugegeben werden.
- 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe mindestens einer in verkapselter Form vorliegenden Verbindung in, in den Umetherungs- und/oder Modifizierungsmitteln, suspendierter Form während der reaktiven Umsetzung in einem Extruder erfolgt.

Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch 22. gekennzeichnet, dass die reaktive Umsetzung in zwei in Serie geschalteten Extrudern durchgeführt wird.

5

ausgerüsteten flammfest eines Verwendung 23. Herstellung Aminoplastharzsystems zur die Hybridharzsysteme durch Hybridharzsystemen, wobei und/oder chemische Umsetzung der Mischung mit modifizierten ausgerüsteten Aminoplastharzsysteme Melamin-Formaldehydharzen, unmodifizierten und/oder ungesättigten Polyurethanharzen, Epoxidharzen, Polyesterharzen und/oder Alkydharzen als Schmelzen in einem Kneter, Mischer oder Extruder hergestellt werden.

15

10

ausgerüsteten flammfest eines Verwendung 24. Aminoplastharzsystems in Form eines Granulates und/oder Pulvers als Pressmassenharz oder als Spritzgussharz.

ausgerüsteten flammfest eines 20 25. Verwendung eines Herstellung zur Aminoplastharzsystems Verbundwerkstoffes, wobei ein Trägermaterial flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystem bepulvert und/oder das Aminoplastharzsystem aufgeschmolzen und das durch die Harzschmelze gezogen wird, Trägermaterial worauf ein Vorkondensationsschritt im Bereich von etwa 110-250 °C für eine Dauer von etwa 1-10 Minuten erfolgt, lagerfähige Prepreg erhaltene worauf das Temperaturerhöhung einer Formgebung unterzogen und dabei ausgehärtet wird.

30

35

Verwendung eines flammfest ausgerüsteten Aminoplastharz-26. systems für Rohre, Platten, Profile, Spritzgussteile, Fasern, als Harter oder Vernetzer in Pulverlacksystemen oder für die Herstellung von flammfesten Formteilen.

dadurch hergestellt, dass Verbundwerkstoff, 27. einem flammfest ausgerüsteten Trägermaterial mit Aminoplastharzsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 18 Aminoplastharzsystem das und/oder bepulvert Trägermaterial durch die und das aufgeschmolzen worauf ein gezogen wird, Harzschmelze Vorkondensationsschritt im Bereich von etwa 110-250 °C für eine Dauer von etwa 1-10 Minuten erfolgt, worauf das erhaltene lagerfähige Prepreg unter Temperaturerhöhung einer Formgebung unterzogen und dabei ausgehärtet wird.

5

10

28. Verbundwerkstoff nach Anspruch 27, dadurch hergestellt, dass die Formgebung und Aushärtung durch einen Pressvorgang in einem sauren pH-Bereich von pH 3 - pH 6,5 bei 90 bis 250 °C, 10 bis 250 bar Pressdruck und für eine Dauer von 0,5 bis 30 Minuten erfolgt.

#### Zusammenfassung

- Die Erfindung betrifft ein flammfest ausgerüstetes
  Aminoplastharzsystem, insbesondere ein Melamin-Formaldehyd,
  Melamin-/Harnstoff-Formaldehyd oder HarnstoffFormaldehydharzsystem, mit
  - a) einer modifizierten Aminoplastharzmatrix, wobei im modifizierten Aminoplastharz die primären Aminoplastkondensationsprodukte mindestens teilweise in veretherter Form vorliegen und das modifizierte Aminoplastharz aus einer im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzschmelze erhalten wurde und
  - b) mindestens einer Phosphor und/oder Stickstoff und/oder Bor in chemisch gebundener Form enthaltenden und in verkapselter Form in der Aminoplastharzmatrix vorliegenden Verbindung als flammhemmender Komponente.

Damit ist es möglich, ein thermoplastisch verarbeitbares
Aminoplastharzsystem zu entwickeln, das ausgezeichnete
flammfeste Eigenschaften besitzt und darüber hinaus optimale
Aushärtungs-, Verarbeitungs- und Oberflächeneigenschaften

25 aufweist.

10

15